



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 43 33 238 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 33 238.2
22 Anmeldetag: 30. 9. 93
43 Offenlegungstag: 6. 4. 95

51 Int. Cl.⁸:
C 08 G 69/00
C 08 G 63/885
C 08 G 73/06
C 08 G 18/46
C 08 G 18/60
A 61 K 7/11
C 08 J 3/02
C 09 J 177/00
C 09 J 167/02
C 11 D 3/37
D 06 M 15/59
D 06 M 15/507

DE 43 33 238 A 1

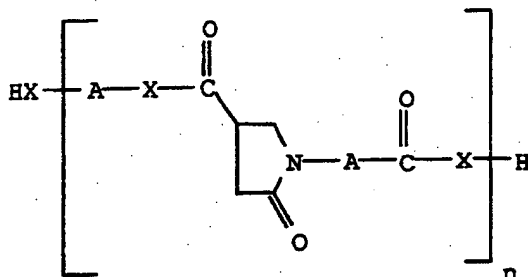
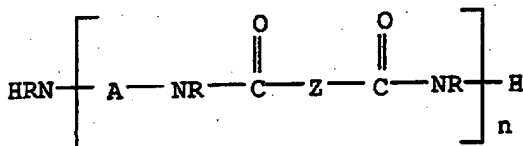
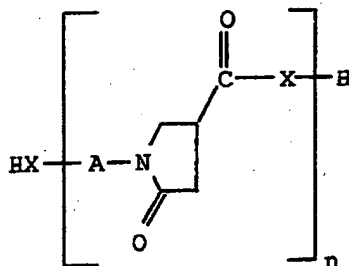
// C08G 69/44,69/40,C09J 177/12 (C09J 177/00,179:04) (C09J 167/02,179:04)

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Nguyen Kim, Son, Dr., 69502 Hemsbach, DE;
Breitenbach, Jörg, Dr., 68199 Mannheim, DE;
Sanner, Axel, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Hössel,
Peter, Dr., 67105 Schifferstadt, DE; Lang, Siegfried,
Dr., 67071 Ludwigshafen, DE

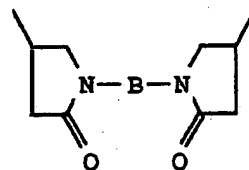
64 Pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide

67 Pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide I bis III



bei denen

R für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl steht, wobei zwei Reste R unter Ausbildung eines Sechsrings miteinander verbunden sein können,
X Sauerstoff oder die Gruppe -NR- bezeichnet,
A C₁- bis C₂₀-Alkyl, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder funktionelle Gruppen -NR-, wobei das N-Atom protoniert oder quaternisiert vorliegen kann, -CO-, -CO-O-, -CO-NR-, -SO- oder -SO₂- unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen -COOH oder -SO₃H tragen kann, C₆- bis C₂₀-Cycloalkylen, C₆- bis C₂₀-Arylen, welches durch Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe -NR-, -SO- oder -SO₂- unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen -COOH oder -SO₃H tragen kann, oder eine Mischung solcher Gruppen bedeutet,
Z eine Gruppe der Formel IV



(IV)

in der B C₁- bis C₂₀-Alkyl, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder funktionelle Gruppen -NR-, wobei das N-Atom protoniert oder quaternisiert vorliegen kann, -CO-, -CO-O-, -CO-NR-, -SO- oder -SO₂- unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen -COOH oder -SO₃H tragen kann, C₆- bis C₂₀-Cycloalkylen oder eine Mischung solcher Gruppen bedeutet,
oder eine Mischung von Gruppen der Formel IV mit Gruppen A bezeichnet und
n für eine Zahl von 5 bis 500 steht.
Verbindungen des Typs I bis III eignen sich als Filmbildner und ...

DE 43 33 238 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 95 508 014/47

16/40

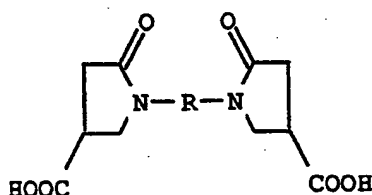
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung solcher pyrrolidongruppenhaltiger Polyester und Polyamide auf speziellen technischen Gebieten.

Polyvinylpyrrolidon (PVP) und radikalisch erzeugte Copolymerisate des Vinylpyrrolidons, z. B. mit Vinylacetat, finden bislang in verschiedenen technischen Bereichen Anwendung. Dabei werden insbesondere ihre Eigenschaften als Komplexbildner, Filmbildner, Depotbildner, Enzymträger, Binder- und Klebstoff ausgenutzt. Die Anwendungen liegen auf dem kosmetischen und pharmazeutischen Sektor und im Nahrungsmittel-, Textil-, Waschmittel- und nicht zuletzt im Polymer-Bereich, etwa als Solubilisator oder Schutzkolloid.

PVP und seine Copolymerisate lassen jedoch eine Reihe von Mängeln bei diesen Anwendungen erkennen, insbesondere ihre unzureichende biologische Abbaubarkeit oder Eliminierbarkeit, ihr Toxizitätspotential (das monomere Vinylpyrrolidon wurde im Tierversuch als cancerogen eingestuft) und ihre teilweise Unverträglichkeit mit bestimmten Sacchariden (beispielsweise in Mischungen von PVP mit Maltodextrinen). Auch die anwendungstechnischen Eigenschaften des PVP und seiner Copolymerisate sind vielfach noch verbesserungsbedürftig.

Aus der US-A 2 993 021 (1) sind Polyester bekannt, die durch Polykondensation von Bispyrrolidonderivaten der Struktur

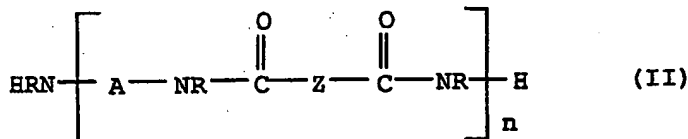
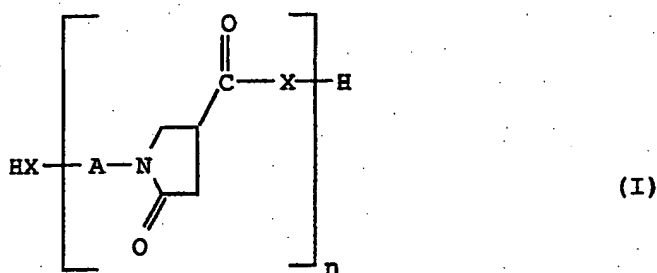


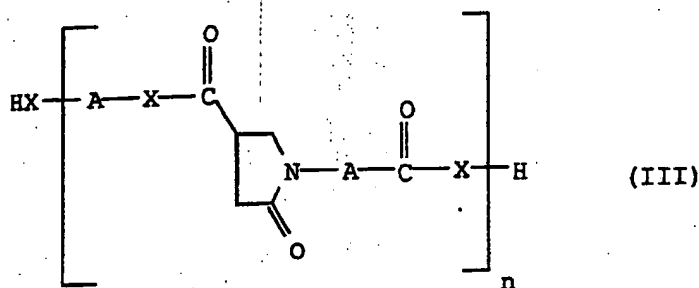
in der R eine Alkyl-, Oxalkyl-, Thialkyl- oder Azalkyl-Brücke mit 2 bis 12 C-Atomen bezeichnet, z. B. 1,2-Ethyl- oder 1,3-Propyl-, mit Polyhydroxyverbindung, z. B. Ethylenglykol oder Propylenglykol, erhalten werden. Diese Polyester eignen sich unter Umständen als Weichmacher für Kunststoffe und zur Herstellung von Alkyd-Harzen, welche bekanntermaßen als Grundstoffe in der Lackindustrie eine bedeutende Rolle spielen.

In der Literaturstelle Israel Journal of Chemistry, Bd. 10, 1972, S. 949—957 (2) werden hochtemperaturbeständige Polyamide beschrieben, die durch Reaktion von aromatischen Diaminen wie Benzidin, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminodiphenylether oder p-Phenylendiamin mit Bispyrrolidondicarbonsäuren, erhalten durch Umsetzung von Itaconsäure mit besagten aromatischen Diaminen, hergestellt werden. Diese Polyamide sind offenbar schwerlöslich, da sie sich nur in konzentrierter Schwefelsäure und einige von ihnen teilweise im Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid lösen. Als Verwendung wird der Einsatz in Klebstoffformulierungen nahegelegt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, als Ersatz für PVP und seine Copolymerisate neue Mittel für die genannten Einsatzgebiete bereit zustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

Demgemäß wurden pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide der allgemeinen Formel I bis III





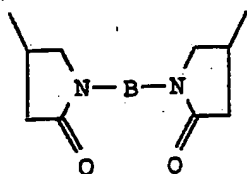
in denen

R für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl steht, wobei zwei Reste R unter Ausbildung eines Sechsrings miteinander verbunden sein können,

X Sauerstoff oder die Gruppe -NR- bezeichnet,

A C₁- bis C₂₀-Alkylen, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder funktionelle Gruppen -NR-, wobei das N-Atom protoniert oder quaternisiert vorliegen kann, -CO-, -CO-O-, -CO-NR-, -SO- oder -SO₂- unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen -COOH oder -SO₃H tragen kann, C₆- bis C₂₀-Cycloalkylen, C₆- bis C₂₀-Arylen, welches durch Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe -NR-, -SO- oder -SO₂- unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen -COOH oder -SO₃H tragen kann, oder eine Mischung solcher Gruppen bedeutet,

Z eine Gruppe der Formel IV



in der B C₁- bis C₂₀-Alkylen, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder funktionelle Gruppen -NR-, wobei das N-Atom protoniert oder quaternisiert vorliegen kann, -CO-, -CO-O-, -CO-NR-, -SO- oder -SO₂- unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen -COOH oder -SO₃H tragen kann, C₆- bis C₂₀-Cycloalkylen oder eine Mischung solcher Gruppen bedeutet, oder eine Mischung von Gruppen der Formel IV mit Gruppen A bezeichnet und n für eine Zahl von 5 bis 500 steht,

gefunden.

C₁- bis C₄-Alkyl für R' bedeutet Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl oder insbesondere Methyl. Sind zwei Gruppen -NR- durch eine C₁- bis C₃-Alkylengruppe miteinander verbunden, können die beiden Reste R unter Ausbildung eines gesättigten Sechsrings mit zwei N-Atomen, insbesondere eines Piperazin-Ringes, auch miteinander verbunden sein.

Als Beispiele für das Brückenglied A und das Brückenglied B, wobei bei letzterem keine aromatischen Ringe auftreten, können genannt werden:

Methylen

1,2-Ethylen, gegebenenfalls eingebunden in einen Piperazin-Ring

1,3-Propylen

1,2-Propylen

1,4-Butylen

2,3-Butylen

Pentamethylen (beispielsweise gebildet aus ε-Caprolactam)

Hexamethylen

2,5-Hexylen

Heptamethylen

Octamethylen

2,7-Octylen

Nonamethylen

Decamethylen

Dodecamethylen

Tetradecamethylen

Hexadecamethylen

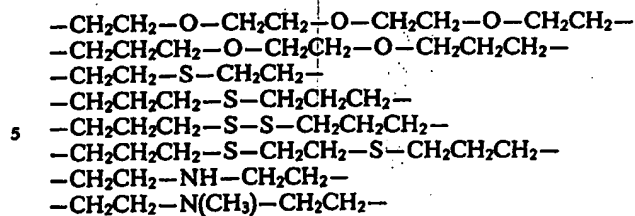
Octadecamethylen

Eicosamethylen

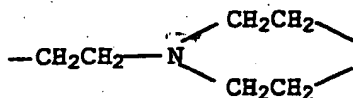
-CH₂-O-CH₂

-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-

-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-

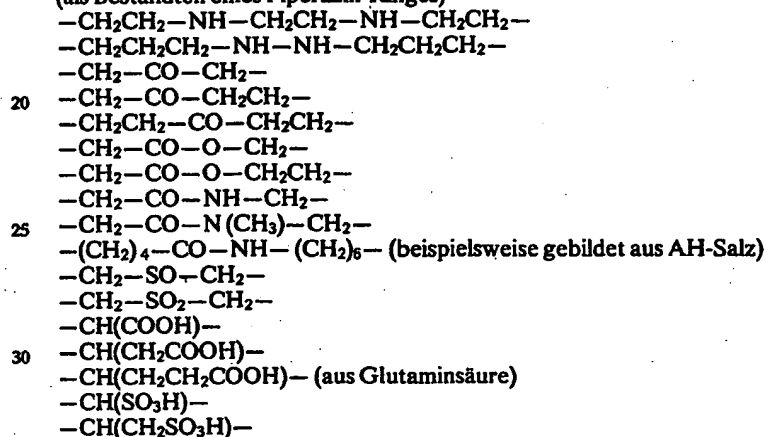


10

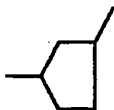


15

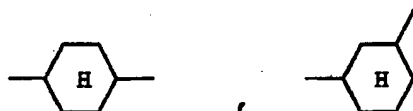
(als Bestandteil eines Piperazin-Ringes)



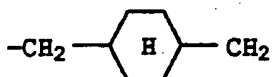
35



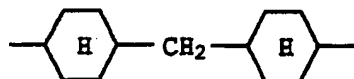
40



45



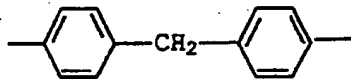
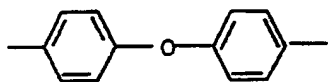
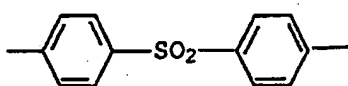
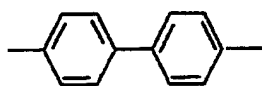
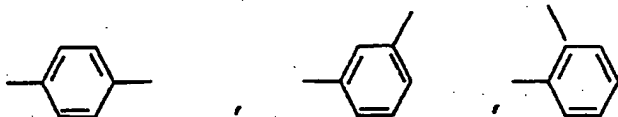
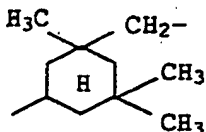
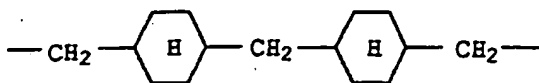
50



55

60

65



Bevorzugt werden für A bzw. B folgende Bedeutungen:

1,2-Ethylen, gegebenenfalls eingebunden in einen Piperazin-Ring

1,3-Propylen

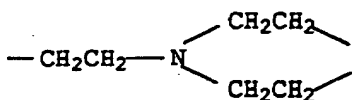
1,2-Propylen

1,4-Butylen

Pentamethylen (beispielsweise aus ϵ -Caprolactam)

Hexamethylen

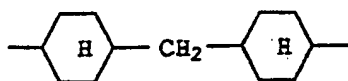
Octamethylen



(als Bestandteil eines Piperazin-Ringes)

$\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---CO---NH---}(\text{CH}_2)_6\text{---}$ (beispielsweise gebildet aus AH-Salz)

$\text{---CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\text{---}$ (aus Glutaminsäure)



In den erfindungsgemäßen Polyestern und Polyamiden I bis III können die Brückenglieder A und B auch Mischungen von mehreren, insbesondere von 2 bis 3 verschiedenen derartigen Gruppen darstellen. Die einzelnen Spezies sind dabei in der Regel mehr oder weniger statistisch verteilt, weil die Polykondensate I bis III in solch einem Fall üblicherweise durch Umsetzung mit Gemischen der entsprechenden Aminoalkohole, Diamine oder Aminocarbonsäuren hergestellt werden. Treten jeweils mehrere Brückenglieder A in den allgemeinen Formeln I bis III auf, können diese gleich oder verschieden sein.

Als Quaternierungsmittel für tertiäre N-Atome in den Brückengliedern A oder B können beispielsweise Alkylhalogenide oder Dialkylsulfate wie Methyl- oder Ethylchlorid, Methyl- oder Ethylbromid, Benzylchlorid oder Dimethyl- oder Diethylsulfat verwendet werden. Zur Protonierung von ---NR -Gruppen in den Brückengliedern A oder B eignen sich insbesondere organische Säuren, z. B. Milchsäure.

Zur Modifikation der Polykondensate II werden gewünschtenfalls die Bispyrrolidon-Strukturen IV teilweise, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch Brückenglieder ersetzt, die aus Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel HOOC---A---COOH stammen. Vor allem setzt man in solch einem Fall aromatische Dicarbonsäuren ein, die zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit noch Sulfogruppen tragen können, z. B. Terephthalsäure, 2-Sulfoterephthalsäure.

re, Isophthalsäure, 5-Sulfoisophthalsäure, Phthalsäure, Sulfophthalsäuren, Naphthalindicarbonsäuren oder Sulfonaphthalindicarbonsäuren. Man setzt die Sulfodicarbon-Säuren normalerweise als Alkalimetall- oder Ammoniumsulfonate ein.

Der Polykondensationsgrad n beträgt vorzugsweise 10 bis 400, insbesondere 15 bis 300. Die Polyester und Polyamide I bis III haben üblicherweise K-Werte von 5 bis 50, insbesondere von 9 bis 40, gemessen als 0,1-gew.-%ige Lösung in N-Methylpyrrolidon.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester und Polyamide I bis III.

Zur Herstellung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden I setzt man zweckmäßigerweise Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäureester oder Itaconsäurehalogenide mit Aminoalkoholen oder Diaminen der allgemeinen Formel $HX-A-NH_2$ im molaren Verhältnis von etwa 1 : 1 um und polykondensiert die gebildeten monomeren Pyrrolidonderivate bei höherer Temperatur.

Zur Herstellung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyamiden II setzt man zweckmäßigerweise Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäureester oder Itaconsäurehalogenide mit Diamen der allgemeinen Formel $H_2N-B-NH_2$ im molaren Verhältnis von etwa 2 : 1 um und polykondensiert die gebildeten monomeren Bispyrrolidonderivate oder eine Mischung aus diesen monomeren Bispyrrolidonderivate mit Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel $Y-CO-A-CO-Y$, in der die Reste Y unabhängig voneinander für OH, O-Alkyl, z. B. O- C_1 - bis C_4 -Alkyl, oder Halogen, z. B. Cl oder Br, stehen, mit Diaminen der allgemeinen Formel $HRN-A-NRH$ bei höherer Temperatur.

Zur Herstellung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden III setzt man zweckmäßigerweise Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäureester oder Itaconsäurehalogenide mit Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formel $H_2N-A-CO-Y$, in der der Rest Y für OH, O-Alkyl, z. B. O- C_1 - bis C_4 -Alkyl, oder Halogen, z. B. Cl oder Br, steht, im molaren Verhältnis von etwa 1 : 1 um und polykondensiert die gebildeten monomeren Pyrrolidonderivate mit Diolen oder Diaminen der allgemeinen Formel $HX-A-XH$ bei höherer Temperatur.

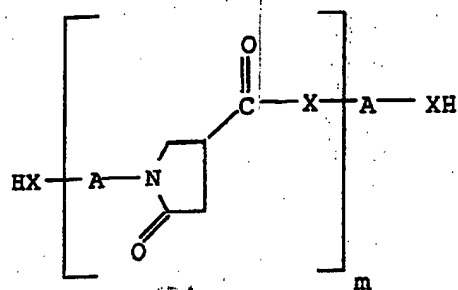
Als Ausgangsmaterialien eignen sich hierbei vor allem Itaconsäure selbst, daneben aber auch ihre Derivate wie der Dimethyl- oder Diethylester oder ihr Dicarbonsäurechlorid.

Die Umsetzung von Itaconsäure oder ihren Derivaten mit primäre Aminogruppen enthaltenden monomeren Verbindungen zu Pyrrolidonstrukturen ist prinzipiell bekannt. Man arbeitet vorteilhafterweise hierbei unter einer Inertgasatmosphäre, z. B. unter Stickstoff, in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, und bei Temperaturen von etwa 90 bis 120°C.

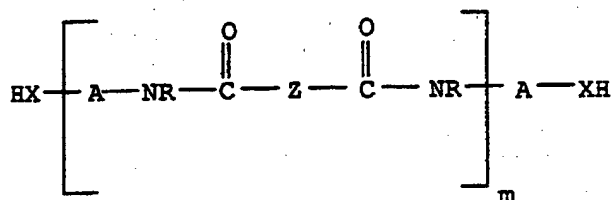
Die sich anschließende Polykondensationsreaktion zur Erzeugung der Polyester und Polyamide I bis III verläuft in der Regel bei Temperaturen von 100 bis 300°C, insbesondere 150 bis 250°C. Aus der ersten Stufe herrührendes Lösungsmittel, z. B. Wasser, wird zweckmäßigerweise vorher entfernt, beispielsweise durch Destillation. Bei der Polykondensation gebildetes Wasser, welches meist als Dampf anfällt, wird ebenfalls zweckmäßigerweise entfernt, entweder während der Polykondensation fortlaufend oder im Anschluß daran. Man arbeitet bei Normaldruck, zweckmäßigerweise unter einer Inertgasatmosphäre, oder bei erhöhtem Druck, etwa bis 25 bar. Die Umsetzung ist in der Regel innerhalb von 2 bis 10 Stunden beendet.

Die Polykondensationsreaktion kann durch Verwendung von Katalysatoren in den hierbei üblichen Mengen beschleunigt werden. Hierzu eignen sich vor allem Mineralsäuren oder saure Salze von Mineralsäuren, z. B. Orthophosphorsäure, Alkalimetallhydrogenphosphate oder Alkalimetallhydrogensulfate. Auch Schwermetallsalze von Fettsäure wie Zinnoctanoat können hierzu eingesetzt werden. Die im Produkt verbleibenden sauren Katalysatoren können mit üblichen Basen neutralisiert werden.

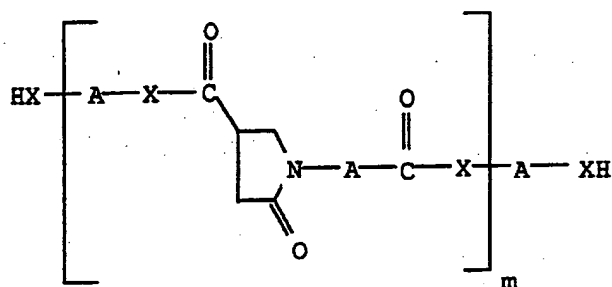
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch pyrrolidongruppenhaltige Polyurethane oder Polyharnstoffe und pyrrolidongruppenhaltige Polycarboxylate, welche durch Umsetzung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern oder Polyamiden der allgemeinen Formel V bis VII



(V)



(VI)

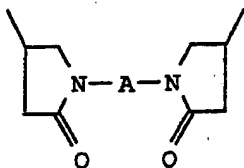


(VII)

in denen
R für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl steht, wobei zwei Reste R unter Ausbildung eines Sechsrings miteinander verbunden sein können,

X Sauerstoff oder die Gruppe -NR- bezeichnet,

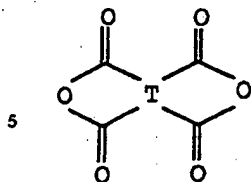
A C₁- bis C₂₀-Alkylen, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder funktionelle Gruppen -NR-, wobei das N-Atom protoniert oder quaternisiert vorliegen kann, -CO-, -CO-O-, -CO-NR-, -SO- oder -SO₂- unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen -COOH oder -SO₃H tragen kann, C₆- bis C₂₀-Cycloalkylen, C₆- bis C₂₀-Arylen, welches durch Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe -NR-, -SO- oder -SO₂- unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen -COOH oder -SO₃H tragen kann, oder eine Mischung solcher Gruppen bedeutet,
Z eine Gruppe der Formel VIII



(VIII)

oder eine Mischung von Gruppen der Formel VIII mit Gruppe A bezeichnet und
m für eine Zahl von 1 bis 50 steht,

mit Diisocyanaten der allgemeinen Formel OCN-D-NCO, in der D für C₂- bis C₈-Alkylen, C₅- bis C₁₀-Cycloalkylen, Phenylen oder C₁- bis C₄-Alkylphenylen steht, bzw. Dianhydriden der allgemeinen Formel



10 in der T für einen tetravalenten Rest eines C₂- bis C₆-Alkans, eines C₅- bis C₁₀-Cycloalkans, von Benzol oder Naphthalin steht, erhältlich sind.

Treten jeweils mehrere Brückenglieder A in den allgemeinen Formeln V bis VII auf, können diese gleich oder verschieden sein.

15 Zur Herstellung der Verbindungen V setzt man zweckmäßigerweise Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäureester oder Itaconsäurehalogenide mit einem geringen Überschuß an Aminoalkoholen oder Diaminen der allgemeinen Formel HX—A—NH₂ um oder gibt anschließend als Überschuß eine geringe bis molare Menge eines anderen Aminoalkohols oder Diamins HX—A—NH₂ oder eines Diols der allgemeinen Formel HO—A—OH hinzu und läßt reagieren und polykondensiert gewünschtenteils bei höherer Temperatur bis zum Polykondensationsgrad m, so daß sich an beiden Enden der Polykondensatkette freie Amino- oder Hydroxylgruppe befinden, die für die Umsetzung mit Diisocyanat oder Dianhydrid befähigt sind.

20 Zur Herstellung der Verbindungen VI setzt man zweckmäßigerweise Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäureester oder Itaconsäurehalogenide mit Aminoalkoholen oder Diaminen der allgemeinen Formel HX—A—NH₂ im molaren Verhältnis von etwa 2 : 1 um, läßt danach mit einer geringen bis molaren Menge des gleichen oder eines anderen Aminoalkohols oder Diamins HX—A—NH₂ oder eines Diols der allgemeinen Formel HO—A—OH reagieren und polykondensiert gewünschtenfalls mit den gleichen oder anderen Aminoalkoholen oder Diaminen HX—A—NH₂ bei höherer Temperatur bis zum Polykondensationsgrad m, so daß sich an beiden Enden der Polykondensatkette freie Amino- oder Hydroxylgruppen befinden, die für die Umsetzung mit Diisocyanat oder Dianhydrid befähigt sind. Ein Teil der Bispyrrolidondicarbonsäure-Bausteine läßt sich durch Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel HOOC—A—COOH ersetzen.

30 Zur Herstellung der Verbindungen VII setzt man zweckmäßigerweise Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäureester oder Itaconsäurehalogenide mit Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formel H₂N—A—CO—Y, in der der Rest Y für OH, O-Alkyl, z. B. O—C₁- bis C₄-Alkyl, oder Halogen, z. B. Cl oder Br, steht, im molaren Verhältnis von etwa 1 : 1 um, läßt danach mit einer geringen bis molaren Menge eines Aminoalkohols oder Diamins der allgemeinen Formel HX—A—NH₂ oder eines Diols der allgemeinen Formel HO—A—OH reagieren und polykondensiert gewünschtenfalls mit dem gleichen oder mit anderen Aminoalkoholen oder Diaminen HX—A—NH₂ bei höherer Temperatur bis zum Polykondensationsgrad m, so daß sich an beiden Enden der Polykondensatkette freie Amino- oder Hydroxylgruppen befinden, die für die Umsetzung mit Diisocyanat oder Dianhydrid befähigt sind.

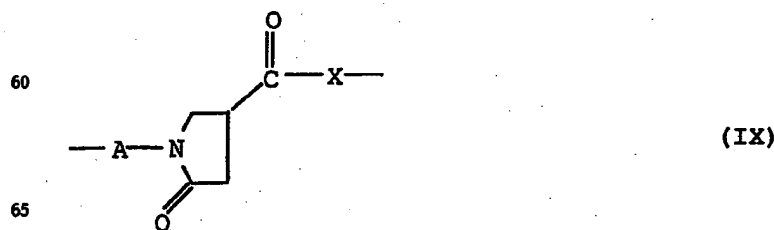
40 Als Diisocyanate OCN—D—NCO kommen C₂- bis C₈-Alkylendiisocyanate, z. B. 1,2-Ethylendiisocyanat, 1,4-Butylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat oder Octamethylendiisocyanat, C₅- bis C₁₀-Cycloalkylendiisocyanate, z. B. 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,3- oder 1,4-Cyclohexylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, o-, m- oder p-Phenylendiisocyanat oder (C₁- bis C₄-Alkyl)phenylendiisocyanate, z. B. Tolylendiisocyanat, in Betracht.

45 Der tetravalente Rest T in den verwendeten Dianhydriden steht beispielsweise für 1,1,2,2-substituiertes Ethan, 1,2,3,4-substituiertes Butan, 1,2,3,4- oder 1,2,4,5-substituiertes Cyclohexan, 1,2,3,4- oder 1,2,4,5-substituiertes Benzol oder 1,2,3,4- oder 2,3,6,7-substituiertes Naphthalin.

Die Umsetzung zu den erfindungsgemäßen pyrrolidongruppenhaltigen Polyurethanen oder Polyharnstoffen und zu den erfindungsgemäßen pyrrolidongruppenhaltigen Polycarboxylaten erfolgt nach den hierzu bekannten Methoden und bedarf deshalb keiner weiteren Erläuterung.

50 Die erfindungsgemäßen pyrrolidongruppenhaltigen Polyurethane oder Polyharnstoffe und die erfindungsgemäßen pyrrolidongruppenhaltigen Polycarboxylate eignen sich im Prinzip zu den gleichen Anwendungen wie die zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen pyrrolidongruppenhaltigen Polyester und Polyamide der allgemeinen Formel I bis III.

55 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden, welche mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel IX enthalten



in der

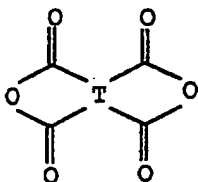
X Sauerstoff oder die Gruppe $-NR-$ bezeichnet,

R für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl steht, wobei zwei Reste R unter Ausbildung eines Sechsrings miteinander verbunden sein können,

A C_1 - bis C_{20} -Alkylen, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder funktionelle Gruppen $-NR-$, wobei das N-Atom protoniert oder quaternisiert vorliegen kann, $-CO-$, $-CO-O-$, $-CO-NR-$, $-SO-$ oder $-SO_2-$ unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen $-COOH$ oder $-SO_3H$ tragen kann, C_6 - bis C_{20} -Cycloalkylen, C_6 - bis C_{20} -Arylen, welches durch Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe $-NR-$, $-SO-$ oder $-SO_2-$ unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen $-COOH$ oder $-SO_3H$ tragen kann, oder eine Mischung solcher Gruppen bedeutet,

als Filmbildner und Konditioner in haarkosmetischen Zubereitungen.

Bevorzugte pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide sind hierbei solche der allgemeinen Formeln I bis III, wobei bei Formel II statt $-NR-$ auch Sauerstoff zugelassen ist, sowie die Umsetzungsprodukte der Verbindungen der allgemeinen Formeln V bis VII mit Diisocyanaten der allgemeinen Formel $OCN-D-NCO$ oder Dianhydriden der allgemeinen Formel

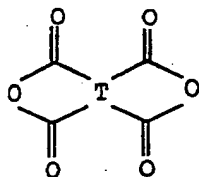


Die beschriebenen pyrrolidongruppenhaltigen Polyester und Polyamide eignen sich mit ausgezeichneten Anwendungseigenschaften als Filmbildner in Haarsprays, Haarschäumen, Haarfestigern oder Haargelen und als Konditioner in Haarpflegespülungen oder Haarshampoos. Sie sind in der Regel gut wasser- oder alkohollöslich und ihre Viskosität ist deutlich niedriger als bei vergleichbaren bekannten Mitteln.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyester und Polyamiden, welche mindestens ein Strukturelement IX enthalten, zur Stabilisierung von Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch Komplexe aus Wasserstoffperoxid und diesen pyrrolidongruppenhaltigen Polyester oder Polyamiden, die vorzugsweise 0,5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 5 bis 18 Gew.-% H_2O_2 enthalten.

Bevorzugte pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide sind hierbei solche der allgemeinen Formeln I bis III, wobei bei Formel II statt $-NR-$ auch Sauerstoff zugelassen ist, sowie die Umsetzungsprodukte der Verbindungen der allgemeinen Formeln V bis VII mit Diisocyanaten der allgemeinen Formel $OCN-D-NCO$ oder Dianhydriden der allgemeinen Formel



Die genannten Wasserstoffperoxid-Polyester und -Polyamid-Komplexe zeigen in wässriger Lösung gegenüber PVP ein wesentlich verbessertes Stabilisierungsverhalten. Dies gilt insbesondere auch für den Temperaturbereich zwischen 60 und 90°C. Während für technisches Wasserstoffperoxid mit 0,2 Gew.-% während 9 h bei 80°C ein Zerfall von ca. 20% festgestellt wurde, liegt er bei PVP bei ca. 8% und bei den beschriebenen Polyamiden oder Polyestern bei etwa 2%. Hinzu kommt, daß die Stabilisierung auch noch dann gelingt, wenn durch höhere pH-Werte der Zerfall des Wasserstoffperoxides bei höherer Temperatur zusätzlich beschleunigt wird. Bei pH 9 (60°C, 6 ppm Kupferionen) sind nach 45 min. 99,4% des eingesetzten Wasserstoffperoxids zerfallen, während unter den gleichen Bedingungen mit den beschriebenen Polyamiden oder Polyestern nur 30%, mit PVP jedoch 58% Wasserstoffperoxid zerfallen sind.

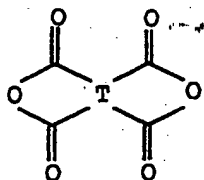
Auch lassen sich aus den Lösungen feste Polykondensat-Wasserstoffperoxid-Komplexe mit einem Gehalt von 33 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf den Gesamt-Festanteil, herstellen. Der stabilisierende Effekt wird auch dann erreicht, wenn nur geringe Mengen (1 bis 30%) der Pyrrolidonbausteine in ein Polyamid oder einen Polyester eingebracht werden. Dabei werden Lösungen des Polyamids oder Polyesters und Wasserstoffperoxid bevorzugt in Wasser zur Trockene eingedampft oder festes Polyamid oder Polyester in einem Wirbelbettprozeß mit einer Wasserstoffperoxidlösung besprüht und anschließend getrocknet. Der Zerfall erfolgt bei 50°C über 10 Stunden zu 25%, während ein üblicher Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Komplex unter den gleichen Bedingungen zu 40% zerfällt.

Die beschriebenen Wasserstoffperoxid-Komplexe können beispielsweise Verwendung in Zahnpasten, bei der Akne-Therapie, in Desinfektionsmitteln, in Wundauflagen, in der Haarkosmetik (Haarfärbung) oder als feste Komponente für chemische Reaktionen wie Polymerisationen oder Oxidationen finden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden, welche mindestens ein Strukturelement IX enthalten, zur Komplexierung von Jod.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch Komplexe aus Jod und diesen pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden, die vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 14 Gew.-%, vor allem 6 bis 12 Gew.-% Jod enthalten.

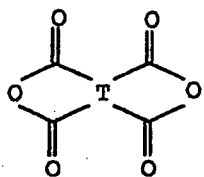
Bevorzugte pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide sind hierbei solche der allgemeinen Formeln I bis III, wobei bei Formel II statt $-NR-$ auch Sauerstoff zugelassen ist, sowie die Umsetzungsprodukte der Verbindungen der allgemeinen Formeln V bis VII mit Diisocyanaten der allgemeinen Formel $OCN-D-NCO$ oder Dianhydriden der allgemeinen Formel



Derartige Polymer-Jod-Komplexe eignen sich vor allem als Feindesinfektionsmittel im medizinischen Bereich. Die erfindungsgemäßen Komplexe aus Jod und gegebenenfalls Jodiden wie Kaliumjodid und anderen Oxidationsmitteln und den beschriebenen pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern oder Polyamiden sind den bekannten PVP-Jod-Komplexen in ihren Anwendungseigenschaften zumindest gleichwertig.

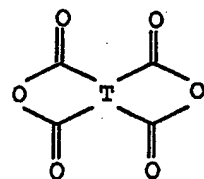
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden, welche mindestens ein Strukturelement IX enthalten, als Tablettenbindemittel und als Bestandteil von Filmüberzügen in pharmazeutischen Zubereitungen.

Bevorzugte pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide sind hierbei solche der allgemeinen Formeln I bis III, wobei bei Formel II statt $-NR-$ auch Sauerstoff zugelassen ist, sowie die Umsetzungsprodukte der Verbindungen der allgemeinen Formeln V bis VII mit Diisocyanaten der allgemeinen Formel $OCN-D-NCO$ oder Dianhydriden der allgemeinen Formel



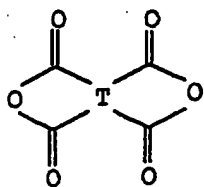
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden, welche mindestens ein Strukturelement IX enthalten, zur Enzymstabilisierung und zur Bleichmittelstabilisierung in Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen.

Bevorzugte pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide sind hierbei solche der allgemeinen Formeln I bis III, wobei bei Formel II statt $-NR-$ auch Sauerstoff zugelassen ist, sowie die Umsetzungsprodukte der Verbindungen der allgemeinen Formeln V bis VII mit Diisocyanaten der allgemeinen Formel $OCN-D-NCO$ oder Dianhydriden der allgemeinen Formel



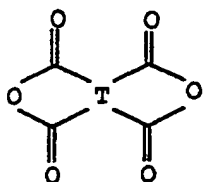
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden, welche mindestens ein Strukturelement IX enthalten, als Hilfsmittel bei der Herstellung und Veredlung von Textilien.

Bevorzugte pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide sind hierbei solche der allgemeinen Formeln I bis III, wobei bei Formel II statt $-NR-$ auch Sauerstoff zugelassen ist, sowie die Umsetzungsprodukte der Verbindungen der allgemeinen Formeln V bis VII mit Diisocyanaten der allgemeinen Formel $OCN-D-NCO$ oder Dianhydriden der allgemeinen Formel

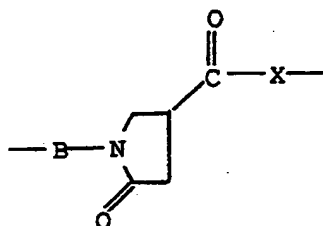


Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden, welche mindestens ein Strukturelement IX enthalten, als Solubilisator und Schutzkolloid bei der Herstellung und Stabilisierung von Polymerdispersionen.

Bevorzugte pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide sind hierbei solche der allgemeinen Formeln I bis III, wobei bei Formel II statt $-NR-$ auch Sauerstoff zugelassen ist, sowie die Umsetzungsprodukte der Verbindungen der allgemeinen Formeln V bis VII mit Diisocyanaten der allgemeinen Formel $OCN-D-NCO$ oder Dianhydriden der allgemeinen Formel



Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden, welche mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel X enthalten



(X)

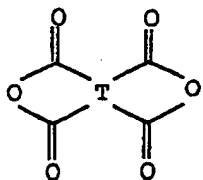
in der

X Sauerstoff oder die Gruppe $-NR-$ bezeichnet,

R für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl steht, wobei zwei Reste R unter Ausbildung eines Sechsrings miteinander verbunden sein können, und

B C_1 - bis C_{20} -Alkylen, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder funktionelle Gruppen $-NR-$, wobei das N-Atom protoniert oder quaternisiert vorliegen kann, $-CO-$, $-CO-O-$, $-CO-NR-$, $-SO-$ oder $-SO_2-$ unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen $-COOH$ oder $-SO_3H$ tragen kann, C_6 - bis C_{20} -Cycloalkylen oder eine Mischung solcher Gruppen bedeutet, als Klebstoff.

Bevorzugte pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide sind hierbei solche der allgemeinen Formeln I bis III, wobei bei Formel II statt $-NR-$ auch Sauerstoff zugelassen ist, sowie die Umsetzungsprodukte der Verbindungen der allgemeinen Formeln V bis VII mit Diisocyanaten der allgemeinen Formel $OCN-D-NCO$ oder Dianhydriden der allgemeinen Formel



Die beschriebenen pyrrolidongruppenhaltigen Polyester und Polyamide, insbesondere diejenigen der allgemeinen Formeln I bis III sowie die Umsetzungsprodukte der Verbindungen V bis VII mit Diisocyanaten oder Dianhydriden, weisen eine erhebliche biologische Abbaubarkeit oder Eliminierbarkeit auf, da sie leicht hydrolytisch spaltbare Gruppen im Polymerrückgrad besitzen.

Die beschriebenen Polykondensate sind leicht herstellbar, man benötigt beispielsweise keine organischen

Lösungsmittel hierzu. Die Ausgangsverbindung Itaconsäure ist leicht und preiswert mittels fermentativer Prozesse aus Zuckern oder Melasse zugänglich.

Bei vielen Anwendungen sind die beschriebenen Polykondensate dem PVP und seinen Copolymerisaten überlegen.

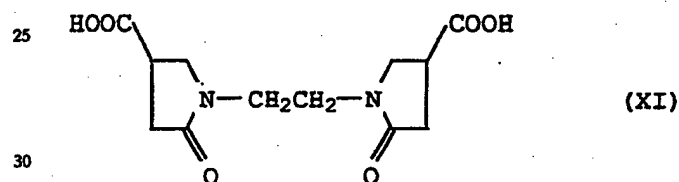
Herstellungsbeispiele

Allgemeine Herstellungsvorschrift A

Aus Itaconsäure und dem in Tabelle 1 angegebene Aminoalkohol oder Diamin oder dem Gemisch aus diesen Reaktanten wird in bekannter Weise in Wasser als Lösungsmittel bei ca. 100°C unter Stickstoffatmosphäre das der allgemeinen Formel I entsprechende monomere Pyrrolidonderivat hergestellt. Anschließend wird das Wasser praktisch vollständig abdestilliert und durch Erhitzen auf ca. 250°C bei Normaldruck unter Stickstoffatmosphäre die Polykondensation durchgeführt. Sich in Form von Wasserdampf bildendes Kondensationswasser wird fortlaufend mittels Durchleiten eines Stickstoffstromes entfernt. Nach ca. 6 bis 15 Stunden ist die Umsetzung beendet. Die Verwendung eines Katalysators wie Orthophosphorsäure oder Natriumdihydrogenphosphat in der hierbei üblichen Menge verringert die Reaktionszeit auf ca. 3 bis 10 Stunden.

Allgemeine Herstellungsvorschrift B

Aus Itaconsäure und Ethylendiamin im molaren Verhältnis von 2 : 1 wird in bekannter Weise in Wasser als Lösungsmittel bei ca. 100°C unter Stickstoffatmosphäre die Bispyrrolidondicarbonsäure der Formel XI



hergestellt. Anschließend wird das Wasser praktisch vollständig abdestilliert, das in Tabelle 1 angegebene Diamin oder Gemisch aus Diaminen sowie gegebenenfalls dort angegebene Dicarbonsäuren oder Aminocarbonsäuren zugegeben und durch Erhitzen auf ca. 250°C bei Normaldruck unter Stickstoffatmosphäre die Polykondensation durchgeführt. Sich in Form von Wasserdampf, bildendes Kondensationswasser wird fortlaufend mittels Durchleiten eines Stickstoffstromes entfernt. Nach ca. 6 bis 15 Stunden ist die Umsetzung beendet. Die Verwendung eines Katalysators wie Orthophosphorsäure oder Natriumdihydrogenphosphat in der hierbei üblichen Menge verringert die Reaktionszeit auf ca. 3 bis 10 Stunden.

Tabelle 1
Zusammensetzung [Mol-Anteile] und K-Werte der hergestellten Polykondensate

Beispiel Nr.	Herstellungs- vorschrift	Pyrrolidon- gruppen lie- fernde Ver- bindung	Aminoalkohol/ Diamin	Aminocarbon- säure	Dicarbonsäure	K-Wert (0,1-gew.-% in NMP)
1	A	IS [1]	EA [1]	-	-	9,6
2	A	IS [1]	EDA [1]	-	-	33,0
3	A	IS [1]	AEP [1]	-	-	24,1
4	B	XI [1]	EDA [1]	-	-	31,3
5	B	XI [1]	EDA [0,5], P [0,5]	-	-	32,2
6	B	XI [1]	EDA [0,8], AEP [0,2]	GS [0,3]	-	29,2
7	A	IS [1]	EDA [0,5], DC [0,5]	-	-	29,9
8	B	XI [1]	EDA [0,3], DC [0,7]	-	-	31,7
9	B	XI [1,2]	EDA [0,3], DC [1,1]	GS [0,3]	-	22,1
10	B	XI [1]	DAP [0,5], DC [0,5]	AH [0,3]	-	29,2

Beispiel Nr.	Herstellungsvorschrift	Pyrrolidongruppenliefernde Verbindung	Aminoalkohol/Diamin	Aminocarbonsäure	Dicarbonsäure	K-Wert (0,1-gew.-% in NMP)
11	B	XI [1]	DAP [0,3], DC [1], AEP [0,2]	-	IPS [0,4]	22,8
12	B	XI [1]	EDA [0,15], DC [1],	-	SIPS [0,1]	24,3

IS = Itaconsäure

XI = Bispyrrolidondicarbonsäure der Formel XI

EA = Ethanolamin

EDA = Etylendiamin

AEP = N-(2-Aminoethyl)piperazin

P = Piperazin

DC = 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan (Dicyhan)

DAP = 1,2-Diaminopropan

GS = Glutaminsäure

AH = AH-Salz (Mischung aus Adipinsäure und 1,6-Diaminohexan)

IPS = Isophthalsäure

SIPS = 5-Sulfoisophthalsäure

NMP = N-Methylpyrrolidon

Die Polykondensate aus den Beispielen 3, 6 und 11 wurden mit Milchsäure an den tertiären N-Atomen protoniert. Alle Polykondensationen wurden ohne Katalysator durchgeführt.

Beispiel 13

Herstellung eines pyrrolidongruppenhaltigen Polyharnstoffes

160 g (0,1 mol) eines mit einem leichten Überschuß Ethylendiamin hergestellten Poly(itaconsäure-ethylendi-amins) wurden in 375 g einer Mischung aus Ethanol und Wasser im Vol-Verhältnis 4 : 1 bei 20°C unter Rühren gelöst. Danach wurden 15,14 g (0,09 mol) Hexamethyldiisocyanat zugetropft. Die Innentemperatur überstieg dabei nicht 30°C. Anschließend wurde die Reaktionslösung noch 2 Stunden bei 20°C nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuumtrockenschrank bei 70°C entfernt. Man erhielt nach dem Trocknen einen wasserlöslichen harten Feststoff. Anstelle des Trocknens konnte man nach Zugabe weiteren Wassers durch Abdestillieren des Ethanols im schwachen Vakuum bei ca. 60°C eine wäßrige Lösung des Produktes erhalten.

Anwendungseigenschaften in der Haarkosmetik

Die Polykondensate aus den Beispielen 1 bis 6 wurden auf ihre Eignung als Haarkonditioner untersucht. Dazu wurden ihre Löslichkeiten in Ethanol und Wasser, ihre Tensidverträglichkeit und ihre Kämmbarkeit aus dem Haar bestimmt. Für die letztgenannte Bestimmung wurde eine die Polykondensate aus den Beispielen 1 bis 6 enthaltende Haarpflegespülung mit einer handelsüblichen Zusammensetzung eingesetzt.

Tabelle 2

Löslichkeiten, Tensidverträglichkeit und Kämmbarkeit der Polykondensate aus den Beispielen 1 bis 6

Beispiel Nr.	Löslichkeit (5 gew.-%ig) in			Tensid- verträg- lichkeit	Kämmbarkeit	
	Ethanol	Ethanol/ Wasser (1:1)	Wasser		naß	trocken
1	0	+	+	gut	sehr gut	sehr gut
2	0	+	+	gut	sehr gut	sehr gut
3	0	+	+	gut	gut	sehr gut
4	0	+	+	gut	sehr gut	sehr gut
5	0	+	0	gut	sehr gut	sehr gut
6	0	+	+	gut	sehr gut	sehr gut
zum Ver- gleich:						
PVP-QVI	+	+	0	gut	gut	gut

+ = löslich, 0 = trübe

Beim Vergleichsbeispiel PVP-QVI handelte es sich um ein handelsübliches Haarkosmetik-Polymer aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylimidazoliummethochlorid.

Die Tensidverträglichkeit wurde in 5 gew.-%iger wäßriger Lösung bestimmt, die 14 Gew.-% eines handelsüblichen Fettalkoholethersulfates (Texapon® NSO) enthielt.

Die Polykondensate aus den Beispielen 7 bis 12 wurden auf ihre Eignung als Filmbildner in Haarspray- und Haarfestiger-Formulierungen untersucht. Dazu wurden ihre Löslichkeiten in Ethanol und Wasser, die Klebrigkeit und die Auswaschbarkeit eines Films auf einer Glasplatte sowie die Curl Retention und die Biegesteifigkeit von behandelten Haaren bestimmt.

Für die Messung von Curl Retention und Biegesteifigkeit wurde ein Aerosol-Haarspray-Formulierung der folgenden Zusammensetzung eingesetzt:

3 Gew.-% des Polykondensates aus den Beispielen 7 bis 12

52 Gew.-% Ethanol

10 Gew.-% destilliertes Wasser

35 Gew.-% Dimethylether.

Für die Erzeugung eines Glasplattenfilms wurde eine Formulierung der folgenden Zusammensetzung eingesetzt:

4 Gew.-% des Polykondensates aus den Beispielen 7 bis 12

32 Gew.-% Ethanol

64 Gew.-% destilliertes Wasser.

Tabelle 3

Löslichkeiten, Klebrigkeit, Auswaschbarkeit, Curl Retention und Biegesteifigkeit der Polykondensate aus den Beispielen 7 bis 12

Bsp. Nr.	Löslichkeit (5 gew.-%ig) in			Glasplatten- film		Haarbehand- lung	
	Ethanol	Etha- nol/ Was- ser (1:1)	Was- ser	Kleb- rig- keit [Note]	Aus- wasch- bar- keit	Curl Re- ten- tion [%]	Bie- ge- stei- fig- keit [g]
7	D	+	0	4	gut	17	312
8	+	+	0	3	noch gut	23	230
9	0	+	0	3	gut	37	215
10	+	+	0	1	gut	18	55
11	0	+	0	1	gut	41	82
12	0	+	D	1	gut	29	61
zum Vgl.:							
PVP-PVA	+	+	0	5	gut	35	79

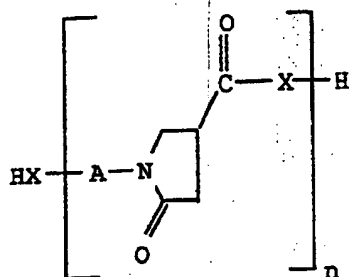
+ = löslich, 0 = trübe, D = Dispersion

Beim Vergleichsbeispiel PVP-PVA handelte es sich um ein handelsübliches Haarkosmetik-Polymer aus 30 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und 70 Gew.-% Vinylacetat.

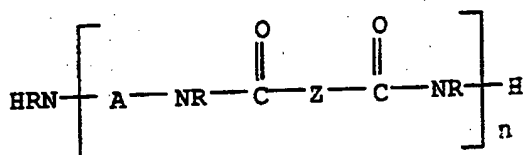
Bei der Beurteilung der Klebrigkeit bedeutet 1 (nicht klebrig) die beste und 5 (klebrig) die schlechteste Note für Haarkosmetik-Polymere.

Patentansprüche

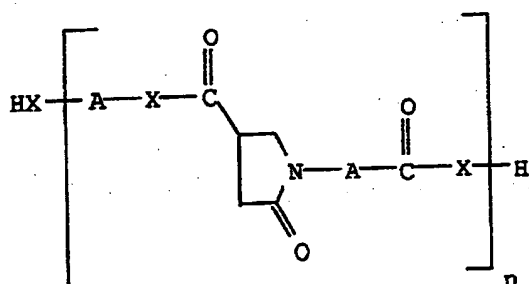
1. Pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide der allgemeinen Formel I bis III



(I)



(II)



(III)

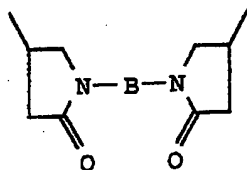
in denen

R für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl steht, wobei zwei Reste R unter Ausbildung eines Sechsrings miteinander verbunden sein können,

X Sauerstoff oder die Gruppe -NR- bezeichnet,

A C₁- bis C₂₀-Alkylen, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder funktionelle Gruppen -NR-, wobei das N-Atom protoniert oder quaternisiert vorliegen kann, -CO-, -CO-O-, -CO-NR-, -SO- oder -SO₂- unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen -COOH oder -SO₃H tragen kann, C₆- bis C₂₀-Cycloalkylen, C₆- bis C₂₀-Arylen, welches durch Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe -NR-, -SO- oder -SO₂- unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen -COOH oder -SO₃H tragen kann, oder eine Mischung solcher Gruppen bedeutet,

Z eine Gruppe der Formel IV



(IV)

in der B C₁- bis C₂₀-Alkylen, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder funktionelle Gruppen -NR-, wobei das N-Atom protoniert oder quaternisiert vorliegen kann, -CO-, -CO-O-, -CO-NR-, -SO- oder -SO₂- unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen -COOH oder -SO₃H tragen kann, C₆- bis C₂₀-Cycloalkylen oder eine Mischung solcher Gruppen bedeutet,

oder eine Mischung von Gruppen der Formel IV mit Gruppen A bezeichnet und n für eine Zahl von 5 bis 500 steht.

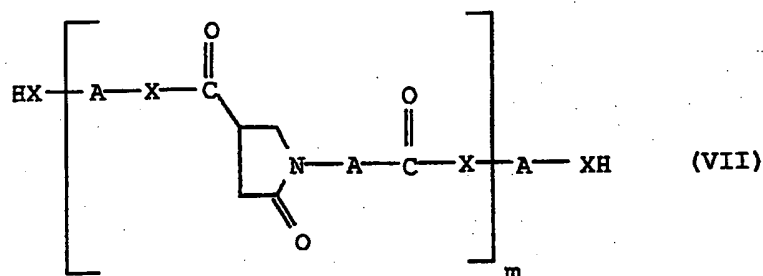
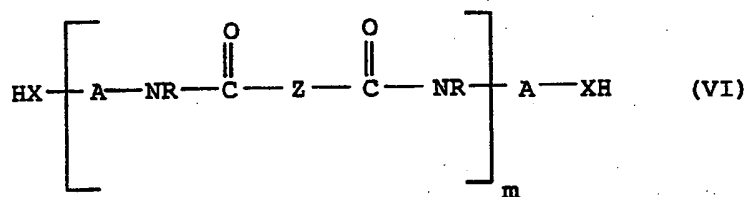
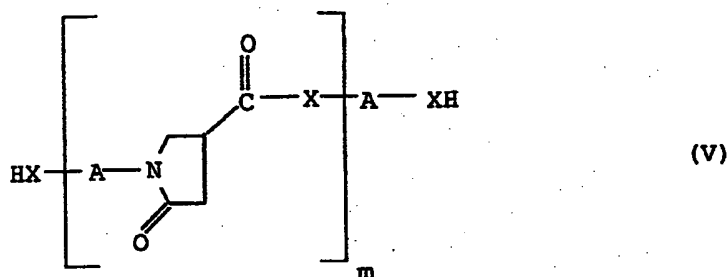
2. Verfahren zur Herstellung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäureester oder Itaconsäurehalogenide mit Aminoalkoholen oder Diaminen der allgemeinen Formel HX-A-NH₂ im molaren Verhältnis von etwa 1 : 1 umsetzt und die gebildeten monomeren Pyrrolidonderivate bei höherer Temperatur polykondensiert.

3. Verfahren zur Herstellung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyamiden II gemäß Anspruch 1, dadurch

gekennzeichnet, daß man Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäureester oder Itaconsäurehalogenide mit Diaminen der allgemeinen Formel $H_2N-B-NH_2$ im molaren Verhältnis von etwa 2 : 1 umsetzt und die gebildeten monomeren Bispyrrolidonderivate oder eine Mischung aus diesen monomeren Bispyrrolidonderivaten mit Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel $Y-CO-A-CO-Y$, in der die Reste Y unabhängig voneinander für OH, O-Alkyl oder Halogen stehen, mit Diaminen der allgemeinen Formel $HRN-A-NRH$ bei höherer Temperatur polykondensiert.

Verfahren zur Herstellung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden III gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäureester oder Itaconsäurehalogenide mit Aminocarbonsäuren der allgemeinen Formel $H_2N-A-CO-Y$, in der der Rest Y für OH, O-Alkyl oder Halogen steht, im molaren Verhältnis von etwa 1 : 1 umsetzt und die gebildeten monomeren Pyrrolidonderivate mit Diolen oder Diaminen der allgemeinen Formel $HX-A-XH$ bei höherer Temperatur polykondensiert.

5. Pyrrolidongruppenhaltige Polyurethane oder Polyharnstoffe und pyrrolidongruppenhaltige Polycarboxylate, erhältlich durch Umsetzung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern oder Polyamiden der allgemeinen Formel V bis VII

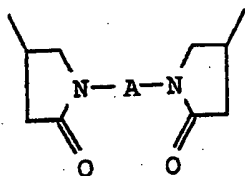


in denen

R für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl steht, wobei zwei Reste R unter Ausbildung eines Sechsrings miteinander verbunden sein können,

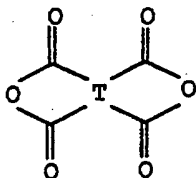
X Sauerstoff oder die Gruppe $-NR-$ bezeichnet,

A C_1 - bis C_{20} -Alkylen, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder funktionelle Gruppen $-NR-$, wobei das N-Atom protoniert oder quaternisiert vorliegen kann, $-CO-$, $-CO-O-$, $-CO-NR-$, $-SO-$ oder $-SO_2-$ unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen $-COOH$ oder $-SO_3H$ tragen kann, C_6 - bis C_{20} -Cycloalkylen, C_6 - bis C_{20} -Arylen, welches durch Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe $-NR-$, $-SO-$ oder $-SO_2-$ unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen $-COOH$ oder $-SO_3H$ tragen kann, oder eine Mischung solcher Gruppen bedeutet, Z eine Gruppe der Formel VIII



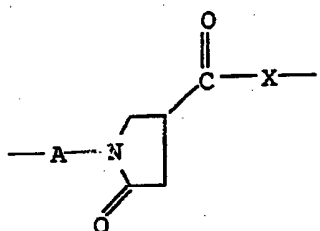
(VIII)

oder eine Mischung von Gruppen der Formel VIII mit Gruppen A bezeichnet und
m für eine Zahl von 1 bis 50 steht,
mit Diisocyanaten der allgemeinen Formel $\text{OCN}-\text{D}-\text{NCO}$, in der D für C_2 - bis C_8 -Alkylen, C_5 - bis
 C_{10} -Cycloalkylen, Phenylen oder C_1 - bis C_4 -Alkylphenylen steht, bzw. Dianhydriden der allgemeinen For-
mel



in der T für einen tetraivalenten Rest eines C_2 - bis C_6 -Alkans, eines C_5 - bis C_{10} -Cycloalkans, von Benzol oder
Naphthalin steht.

6. Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden, enthaltend mindestens ein
Strukturelement der allgemeinen Formel IX



(IX)

in der

X Sauerstoff oder die Gruppe $-\text{NR}-$ bezeichnet,

R für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl steht, wobei zwei Reste R unter Ausbildung eines Sechsringes
miteinander verbunden sein können, und

A C_1 - bis C_{20} -Alkylen, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome
oder funktionelle Gruppen $-\text{NR}-$, wobei das N-Atom protoniert oder quaternisiert vorliegen kann,
 $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{NR}-$, $-\text{SO}-$ oder $-\text{SO}_2-$ unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle
Gruppen $-\text{COOH}$ oder $-\text{SO}_3\text{H}$ tragen kann, C_6 - bis C_{20} -Cycloalkylen, C_6 - bis C_{20} -Arylen, welches durch
Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe $-\text{NR}-$, $-\text{SO}-$ oder $-\text{SO}_2-$ unterbrochen sein und zusätzliche
funktionelle Gruppen $-\text{COOH}$ oder $-\text{SO}_3\text{H}$ tragen kann, oder eine Mischung solcher Gruppen bedeutet,
als Filmbildner und Konditioner in haarkosmetischen Zubereitungen.

7. Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden gemäß Anspruch 6 zur Stabili-
sierung von Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung.

8. Komplexe aus Wasserstoffperoxid und pyrrolidongruppenhaltigen Polyester oder Polyamide gemäß
Anspruch 6.

9. Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden gemäß Anspruch 6 zur Komple-
xierung von Jod.

10. Komplexe aus Jod und pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern oder Polyamiden gemäß Anspruch 6.

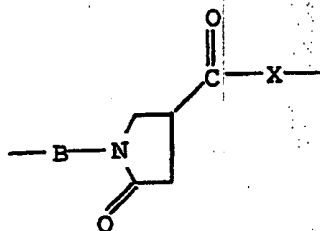
11. Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden gemäß Anspruch 6 als Tablett-
tenbindemittel und als Bestandteil von Filmüberzügen in pharmazeutischen Zubereitungen.

12. Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden gemäß Anspruch 6 zur Enzym-
stabilisierung und zur Bleichmittelstabilisierung in Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen.

13. Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden gemäß Anspruch 6 als Hilfs-
mittel bei der Herstellung und Veredlung von Textilien.

14. Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden gemäß Anspruch 6 als Solubi-
lisator und Schutzkolloid bei der Herstellung und Stabilisierung von Polymerdispersionen.

15. Verwendung von pyrrolidongruppenhaltigen Polyestern und Polyamiden, enthaltend mindestens ein
Strukturelement der allgemeinen Formel X



(X)

in der

X Sauerstoff oder die Gruppe --NR-- bezeichnet,R für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl steht, wobei zwei Reste R unter Ausbildung eines Sechsrings miteinander verbunden sein können, und

B C_1 - bis C_{20} -Alkylen, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome oder funktionelle Gruppen --NR-- , wobei das N-Atom protoniert oder quaternisiert vorliegen kann, --CO-- , --CO--O-- , --CO--NR-- , --SO-- oder $\text{--SO}_2\text{--}$ unterbrochen sein und zusätzliche funktionelle Gruppen --COOH oder $\text{--SO}_3\text{H}$ tragen kann, C_6 - bis C_{20} -Cycloalkylen oder eine Mischung solcher Gruppen bedeutet, als Klebstoff.